

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149883

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C08G 63/664

C08G 18/48

C08G 63/08

C08G 63/83

(21)Application number : 05-299763

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 30.11.1993

(72)Inventor : KOMENO MASAMI  
NISHIMURA KATSUHIDE  
ISHIZU HIDEYUKI

(54) PRODUCTION OF LACTONE-BASED POLYESTER POLYETHER POLYOL AND POLYURETHANE RESIN PRODUCED BY USING THE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lactone-based polyester polyether polyol useful as a production raw material for polyurethane resin exhibiting thermal stability and having excellent hydrolysis resistance and heat-resistance by reacting a compound having plural active hydrogen atoms with a lactone compound under specific condition.

CONSTITUTION: A lactone compound such as  $\beta$ -methyl- $\delta$ -valerolactone and  $\epsilon$ -caprolactone is subjected to a ring-opening addition polymerization reaction with a compound having  $\geq 2$  active hydrogen atoms such as ethylene glycol in the presence of a catalyst such as an alkali metal hydroxide and alkali metal alcoholate and reacting the polymerization product with an alkylene oxide in the presence of the above catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149883

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 G	63/664	N N G		
	18/48	N E G		
	63/08	N L Z		
	63/83	N L Y		

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-299763

(22) 出願日 平成5年(1993)11月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 米野 雅美

大阪府泉佐野市高松北2-5-4

(72) 発明者 西村 勝英

大阪府堺市庭代台2-10-13-108

(72) 発明者 石津 秀行

大阪府和泉市和気町4-23-8

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法及びそれを用いたポリウレタン樹脂

(57) 【要約】

【構成】 活性水素を2個以上有する化合物でラクトン化合物を触媒の存在下に開環付加重合反応させ、続いて前記触媒の存在下アルキレンオキサイドを添加して反応させることを特徴とするラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオールの製造方法。

【効果】 本発明によって得られる安定化されたラクトン系ポリエステルエーテルポリオールは、極めて高度の熱安定性を示し、また、このポリオールにより極めて耐加水分解性、耐熱性に優れたポリウレタン樹脂が得られるので各種分野で用いられ産業上極めて有用である。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 活性水素を 2 個以上有する化合物でラクトン化合物を触媒の存在下に開環付加重合反応させ、続いて前記触媒の存在下にアルキレンオキサイドを添加して反応させることを特徴とするラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法。

【請求項 2】 触媒が、アルカリ金属の水酸化物および／またはアルカリ金属のアルコールであること特徴とする請求項 1 記載のラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法。

【請求項 3】 ラクトン化合物が、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンおよび／または $\epsilon$ -カプロラクトンであること特徴とする請求項 1 記載のラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 のラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオールを用いたことを特徴とするポリウレタン樹脂。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、経済的に高品位のポリウレタンを製造するのに適した水酸基を末端に有する新規な熱安定性に優れたラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法およびこれを用いた耐熱性・耐加水分解性に優れた新規なポリウレタン樹脂に関する。

**【0002】**

【従来の技術】 高分子量の線状ジヒドロキシ化合物、有機ジソシアネート及び必要に応じてイソシアネート基と反応する水素原子を少なくとも 2 個有する低分子量化合物からなるポリウレタン樹脂組成物はよく知られている。高分子量の線状ジヒドロキシ化合物としては、主としてヒドロキシル基を有するジカルボン酸ポリエステル、一般にアジピン酸ポリエステルが使用される。アジピン酸ポリエステルから得られるポリウレタン樹脂は、一般に優れた機械的性質を有するが、アジピン酸ポリエステル中に存在するポリオール成分によって多少の差はあるものの耐加水分解性に劣る欠点を有する。アジピン酸ポリエステルより耐加水分解性に優れたポリオールとしてポリヒドロキシ化合物にラクトン類を開環重合させたラクトン系ポリエステルがある。ラクトン系ポリエステルの代表例として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン等に $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合させたポリカプロラクトンがあるが、これを用いたポリウレタン樹脂の耐加水分解性は若干改良されるものの充分満足するものではない。一方、同じラクトン類の中でも $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等を開環重合したラクトン系ポリエステルは優れた耐加水分解性を示すことが報告されている（特開昭 60-26019 号公報）が、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン等の開環重合は一般に $\epsilon$ -カプロラクトンを開環重合させるのに用いるチ

タン又はスズ系の触媒では反応が進行しない等の問題をかかえ、且つポリオールの熱安定性が悪く、例えば、120℃の温度条件下に放置すると急激に解重合を起こす欠点を有している。そこでラクトンポリオールをポリイソシアネートでプレポリマー化して安定化する方法等が報告されている（特開昭 60-199017 号公報）が、用途や製造方法が非常に限定されてしまうのが現状である。

**【0003】**

【発明が解決しようとする問題点】 本発明の課題は、かかる欠点の製造方法を改善し、熱安定性に優れた新規ラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオールを製造可能とし、これを用いて機械的強度、耐熱性、耐加水分解性のいずれの性質も優れた新規なポリウレタン樹脂を得ることである。

**【0004】**

【問題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題に鑑み熱安定性を高め熱による解離が抑制されたラクトン系ポリエステルポリオールを得る方法について鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、活性水素を 2 個以上有する化合物でラクトン化合物を触媒の存在下に開環付加重合反応させ、続いて前記触媒の存在下アルキレンオキサイドを添加して反応させることを特徴とするラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオール製造方法を提供する。更に、好ましくは触媒が、アルカリ金属の水酸化物および／またはアルカリ金属のアルコールであること、好ましくはラクトン化合物が、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンおよび／または $\epsilon$ -カプロラクトンであること、このポリオールを用いるポリウレタン樹脂を提供するものである。

【0006】（構成） 本発明に使用するラクトン化合物の具体例としては、例えば $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\alpha$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -メチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ 、 $\delta$ -ジメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、3,3,5-トリメチル- $\epsilon$ -カプロラクトン、エナントラクトン（7-ヘプタノリド）、ドデカノラクトン（12-ドデカノリド、DL）であり、最も好ましくは $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンであり、これらの単独および 2 種以上併用して用いることもできる。

【0007】 活性水素原子を 2 個以上有する化合物としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール等のポリオール類、エチレンジアミン、ヘキサエチレンジアミン等の低分子ポリアミン類、さらにエタノールアミン等の低分子アルカノールアミン

類が挙げられ、単独および2種以上併用して用いることもできる。

【0008】本発明に使用される触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、もしくはその水酸化物およびアルコラート等が挙げられ、単独および2種以上併用して用いることも包含するし、その原料の形で加えることも包含する。好ましくはアルコラートの形で使用される。このアルコラートは、同一反応容器で調整してもよいし、別途調整して分取してもよい。触媒量は、ポリエステルポリオールに対して1ppm～50000ppmの範囲内で使用されることが望ましい。

【0009】また本発明に使用するアルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ステレンオキサイド、エピクロルヒドリン等が挙げられ、単独および2種以上併用して用いることもできる。

【0010】反応は、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われる。この反応を行うに先だってラクトン類はできる限り水分量を低下させておくことが望ましい。反応は、通常0～250℃の温度で行われるが、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンについては120℃を越えない温度条件が好ましい。反応時間としては、10分から50時間程度の範囲内である。また、反応は、通常、溶媒の不存在下で行われるが、反応に対して不活性な溶媒を用いることもできる。反応の進行は、反応物の粘度により判別する。

【0011】活性水素を2個以上有する化合物とラクトン化合物との反応が、ほとんど完結した後（この反応の完結は、反応物の粘度が1万ポイズ以下で一定値となったことで確認される。）、所定量のアルキレンオキサイドを引き続き仕込んでさらに反応をさせる。この時ラクトン類の開環重合の際、使用したアルカリ金属の水酸化物の触媒の活性がありアルキレンオキサイドは、容易にラクトンポリマーの末端に付加し本発明に用いられる高分子ポリオールが得られる。付加反応温度は、一般に50～180℃の温度範囲で行われるが、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトンポリマー等への付加反応の場合には、120℃以下の温度で行うのが望ましい。

【0012】アルキレンオキサイド量は、多いほど熱安定性は向上するがそのポリウレタンの強度等の物性が低下する。したがってポリオールを合成する際に、ラクトンポリエステルポリオールに対するアルキレンオキサイドの付加モル数は水酸基に対し1.0～3.0モルの範囲が好ましい。

【0013】本発明で得られるラクトン系ポリエステルポリエーテルポリオールの熱安定性は、系中に存在する低沸点成分およびラクトンポリマーを製造する際に使用した触媒によって妨げられる場合があったり、あるいはこれらの存在によりポリウレタン化の際の望ましくない副反応が生じたりするので得られたラクトン系ポリエス

テルポリエーテルポリオールは水洗抽出、中和ろ過、吸着処理等により触媒を除去し、更に系中に存在する低沸点成分を減圧下に除去するのが望ましい。

【0014】本発明により得られるポリオールの数平均分子量は、通常300～10,000である。ウレタン樹脂の物性面等より600～4,000位が好ましい。

【0015】本発明に用いられる有機ポリイソシアネートとしては、例えばジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジクロロ-4,4'-イフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジクロロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添フェニレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネートは単独で用いても、また混合して用いてもよい。

【0016】また、ポリウレタン樹脂の合成において、2個以上の活性水素原子を有する低分子化合物が通常鎖伸長剤として使用される場合があるが、本発明の方法においてもこれらの活性水素原子化合物を使用することができる。

【0017】これらの活性水素原子含有化合物の代表例として、例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、プロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシレングリコール等のジオール類や、水、ヒドラジン、エチレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等が挙げられ、これらの化合物は単独、あるいは混合して用いてもよい。さらに必要により、一価の低分子アルコール、低分子ジアミンなどを変性剤として用いることもできる。

【0018】ポリウレタンを得るための製造方法に関しては、公知のウレタン化反応の技術が用いられる。例えば、高分子ポリオールと活性水素原子を有する低分子化合物とを混合し、約40～100℃に予熱したのち、これらの化合物の活性水素原子数とNCO基の比が約1:1となる割合の量のポリイソシアネート化合物を加え、短時間強力にかきまぜたのち、約50～150℃で放置すると得られる。さらにはポリウレタンプレポリマーを経由して行うこともできる。普通水分などの影響を受けるため、ポリイソシアネート化合物はごくわずかに過剰に用いられる。これらの反応を、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、イソプロパノール、ベン

ゼン、トルエン、エチルセロソルブ、トリクレン等の1種または2種以上からなる溶剤中で行うこともできる。この場合、濃度は10~40重量%の範囲内で行うと、高分子量のものを得るのに好都合である。

【0019】かかる本発明方法によって得られるポリウレタンは、耐加水分解性が際だって優れており種々の用途に用いることができる。本発明で得られるポリウレタンの製法及び用途について数例を次に挙げる。

【0020】(1) 実質的に粒状の熱可塑性ポリウレタンペレットを作りこれを加熱熔融して射出成形、押し出し成形カレンダー加工等の方法によりエラストマー製品をつくる。

【0021】(2) 高分子ポリオール、有機ポリイソシアネート及び鎖伸長剤と一緒に混合するか、または予め高分子ポリオールと有機ポリイソシアネートとを反応させて末端イソシアネート基または末端水酸基を有するプレポリマーを作り、これに鎖伸長剤またはポリイソシアネートと混合して、注型エラストマー、塗料、接着剤等の用途に使用する。

【0022】(3) 溶液重合で得たポリウレタンやあるいは熔融重合で得たポリウレタンを溶剤に溶解し、合成皮革、人造皮革繊維等へのコーティング剤及び含浸剤、風合調節剤として使用する。

【0023】(4) 末端イソシアネートプレポリマーを溶剤に溶解し、これに鎖伸長剤等を添加して安定な紡糸原液を調製し、湿式あるいは乾式法により弾性繊維をつくる。

【0024】(5) 高分子ポリオールに発泡剤等の各種添加剤を配合し、これに有機ポリイソシアネートまたは末端イソシアネート基を有するプレポリマーを加えて高速撹拌し発泡させ、熱融着性のあるポリエルテル系ポリウレタンのフォーム製品をつくる。

【0025】さらに具体的な用途について述べれば、本発明で得られるポリウレタンは、シート、フィルム、ロールギア、ソリッドタイヤ、ベルト、ホース、チューブ、防振材、パッキング材、靴底（マイクロセルラー等）、人造皮革、繊維処理剤、クッション材、塗料、接着剤、シーリング材、防水材、床材、弾性繊維等に有用である。

#### 【0026】

【実施例】次に実施例、比較例、参考例により本発明を更に具体的に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0027】実施例 1

撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容500mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコにエチレングリコール450g及び水酸化カリウム30.2gを仕込み、撹拌しながらバスの温度を100℃に保ち20mmHgの減圧下で1時間処理し、アルコールを調製した。

【0028】撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのオートクレーブ釜に乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該釜に先に調製したアルコールを26.4g仕込み、撹拌しながら温度を50℃に保ち激しく撹拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン728.8gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに発熱とともに溶液の粘度が上昇した。50℃で2時間撹拌後、プロピレンオキサイド46.4gを添加し、温度を110℃にし更に反応を続行した。2時間後撹拌を停止し、釜の内容物を取り出した。次にポリオールを減圧蒸留装置に移し、1mmHgの減圧下、バス温度60℃で1時間脱ガスし、残存するプロピレンオキサイドを留去、吸着、ろ過処理により触媒を除去し、OHv57.2、分子量1,960の液状のポリエステルポリオールを得た。ポリオールの熱安定性は、ポリオールを80℃乾燥機中に静置し8時間後の粘度保持率にて評価した。

#### 【0029】実施例 2

撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容500mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコにエチレングリコール450g及び水酸化カリウム30.2gを仕込み、撹拌しながらバスの温度を100℃に保ち20mmHgの減圧下で1時間処理し、アルコールを調製した。

【0030】撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのオートクレーブ釜に乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該釜に先に調製したアルコールを26.4g仕込み、撹拌しながら温度を50℃に保ち激しく撹拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン682.4gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに発熱とともに溶液の粘度が上昇した。50℃2時間撹拌後、プロピレンオキサイド92.8gを添加し、温度を110℃にし更に反応を続行した。2時間後撹拌を停止し、釜の内容物を取り出した。次にポリオールを減圧蒸留装置に移し、1mmHgの減圧下、バス温度60℃で1時間脱ガスし、残存するプロピレンオキサイドを留去、吸着、ろ過処理により触媒を除去し、OHv58.0、分子量1,930の液状のポリエステルポリオールを得た。ポリオールの熱安定性はポリオールを80℃乾燥機中に静置し8時間後の粘度保持率にて評価した。

#### 【0031】実施例 3

撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容500mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコにエチレングリコール450g及び水酸化ナトリウム30.2gを仕込み、撹拌しながらバスの温度を100℃に保ち20mmHgの減圧下で1時間処理し、アルコールを調製した。

【0032】撹拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのオートクレーブ釜に乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該釜に先に調製したアルコールを26.4g仕込み、撹拌しながら温度を50℃に

保ち激しく攪拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン728. 8gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに発熱とともに溶液の粘度が上昇した。2時間後、プロピレンオキシド46. 4gを添加し、温度を110℃にし更に反応を続行した。2時間後攪拌を停止し、釜の内容物を取り出した。次にポリオールを減圧蒸留装置に移し、1mmHgの減圧下、バス温度60℃で1時間脱ガスし、残存するプロピレンオキシドを留去、吸着、ろ過処理により触媒を除去し、OHv57. 6、分子量1, 950の液状のポリエステルポリオールを得た。ポリオールの熱安定性はポリオールを80℃乾燥機中に静置し8時間後の粘度保持率にて評価した。

#### 【0033】比較例1

攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容500mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコにエチレングリコール450g及び水酸化カリウム30. 2gを仕込み、攪拌しながらバスの温度を100℃に保ち1mmHgの減圧下で1時間処理し、アルコラートを調製した。

【0034】攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコに先に調製したアルコラートを26. 4g仕込み、攪拌しながら温度を50℃に保ち激しく攪拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン775. 2gを滴下ロートより一度に添加した。直ちに溶液の粘度が上昇した。次にポリオールを減圧蒸留装置に移し、1mmHgの減圧下、バス温度60℃で1時間脱ガスし、吸着、ろ過処理により触媒を除去し、OHv59. 0、分子量1900の液状のポリエステルポリオールを得た。ポリオールの熱安定性はポリオールを80℃乾燥機中に静置し8時間後の粘度保持率にて評価した。

#### 【0035】比較例2

攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコに先にエチレングリコールを24. 8g、テトラブチルチタネート0. 04gを仕込み、攪拌しながら温度を180℃に保ち激しく攪拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン775. 2gを滴下ロートより一度に添加した。

【0036】5時間後においても増粘が見られずポリマー化しなかった。

#### 【0037】比較例3

攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコに先にエチレングリコールを24. 8g、第一塩化スズ0. 04gを仕込み、攪拌しながら温度を180℃に保ち激しく攪拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン775. 2gを滴下ロートより一度に添加した。

【0038】5時間後においても増粘が見られずポリマー化しなかった。

#### 【0039】比較例4

攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容500mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコにエチレングリコール450g及び水酸化カリウム30. 2gを仕込み、攪拌しながらバスの温度を100℃に保ち1mmHgの減圧下で1時間処理し、アルコラートを調製した。

【0040】攪拌装置、滴下ロートおよびガス出入口を備えた内容1000mlのセパラブルフラスコを乾燥した窒素ガスで充分置換した後、該フラスコに先に調製したアルコラートを26. 4g仕込み、攪拌しながら温度を50℃に保ち激しく攪拌しながらβ-メチルーδ-バレロラクトン728. 8gとプロピレンオキシド46. 4gを滴下ロートより一度に添加した。増粘が見られたので次にポリオールを減圧蒸留装置に移し、1mmHgの減圧下、バス温度60℃で1時間脱ガスし、吸着、ろ過処理により触媒を除去し、OHv64. 0、分子量1750の液状のポリエステルポリオールを得た。ポリオールの熱安定性はポリオールを80℃乾燥機中に静置し8時間後の粘度保持率にて評価した。

#### 【0041】実施例4

実施例1で合成したポリオールに対して5倍モルの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを窒素下60℃で反応させた。得られたプレポリマーをジメチルホルムアミドに25重量%濃度となるように溶解させた。次にポリオールに対して4倍モルの1, 4-ブタンジオールを前述のプレポリマー溶液に添加し、70℃で10時間攪拌して反応させポリウレタンのジメチルホルムアミド溶液を得た。この溶液のポリウレタン濃度を10重量%に調整したのち、この液をガラス板上に流延し、乾燥して膜厚100μの乾式皮膜を得た。なお、ポリウレタンの耐加水分解性は以下に記するジャングルテストにより評価した。すなわち、上記にポリウレタン皮膜を70℃、95%の相対湿度下に28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐加水分解性を評価した。耐熱性の評価については、上記ポリウレタン皮膜を120℃の一定温度において28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐熱性を評価した。

#### 【0042】比較例5

比較例1で合成したポリオールに対して5倍モルの4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを窒素下60℃で反応させた。得られたプレポリマーをジメチルホルムアミドに25重量%濃度となるように溶解させた。次にポリオールに対して4倍モルの1, 4-ブタンジオールを前述のプレポリマー溶液に添加し、70℃で10時間攪拌して反応させポリウレタンのジメチルホルムアミド溶液を得た。この溶液のポリウレタン濃度を10重量

%に調整したのち、この液をガラス板上に流延し、乾燥して膜厚100 $\mu$ の乾式皮膜を得た。なお、ポリウレタンの耐加水分解性は以下に記するジャングルテストにより評価した。すなわち、上記にポリウレタン皮膜を70℃、95%の相対湿度下に28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐加水分解性を評価した。耐熱性の評価については、上記ポリウレタン皮膜を120℃の一定温度において28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐熱性を評価した。

【0043】比較例6

開始剤としてエチレングリオールを用いたポリカプロラクトンポリマー(Mw2,000)に対して5倍モルの4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを窒素下60℃で反応させた。得られたプレポリマーをジメチルホルムアミドに25重量%濃度となるように溶解させた。次にポリオールに対して4倍モルの1,4-ブタンジオールを前述のプレポリマー溶液に添加し、70℃で10時間攪

拌して反応させポリウレタンのジメチルホルムアミド溶液を得た。この溶液のポリウレタン濃度を10重量%に調整したのち、この液をガラス板上に流延し、乾燥して膜厚100 $\mu$ の乾式皮膜を得た。なお、ポリウレタンの耐加水分解性は以下に記するジャングルテストにより検討した。すなわち、上記にポリウレタン皮膜を70℃、95%の相対湿度下に28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐加水分解性を評価した。耐熱性の評価については、上記ポリウレタン皮膜を120℃の一定温度において28日間放置、ジャングルテスト前後のフィルム引張強度保持率で耐熱性を評価した。

【0044】本発明で得られたポリオールの熱安定性の評価結果を表1に示した。また、これを用いたウレタン樹脂の評価を表2に示した。

【0045】

【表1】

表 1

	開始剤	触媒	反応温度 (℃)	組 成 PO付加モル数(mol/OH)	水酸基価	粘度 (cps)/25℃	熱安定性 (粘度保持率) (%)
実施例1	EG	KOH	50	MVL/PO (1.0)	55.9	3270	81
2	EG	KOH	50	MVL/PO (2.0)	58.0	2850	82
3	EG	NaOH	50	MVL/PO (1.0)	56.4	3150	79
比較例1	EG	KOH	50	MVL	59.6	3000	41
2	EG	TiBT*	180	MVL	ポリマー化せず		
3	EG	SnCl <sub>2</sub> *	200	MVL	ポリマー化せず		
4	EG	KOH	50	MVL/PO 5/1	64.0	2650	56

\* TiBT : テトラブチルチタネート

\* SnCl<sub>2</sub> : 第一塩化スズ

【0046】

【表2】

表 2

	モノマー平均分子量 ( $\text{g/mol}$ )	MDI ( $\text{g/mol}$ )	鎖伸長剤 ( $\text{g/mol}$ )	初期抗張力 ( $\text{kg/cm}^2$ )	初期伸度 (%)	耐加水分解性 (引張強度保持率) (%)	耐熱性 (引張強度保持率) (%)
実施例 4	MVL/PO (PO付加率1.0) (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)	520	593	85	80
比較例 5	MVL (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)	530	569	79	55
" 6	$\varepsilon$ -CL (1.0)	MDI (4.0)	BD (5.0)	720	550	35	75

## 【0047】

【発明の効果】本発明によって得られる安定化されたラクトン系ポリエステルエーテルポリオールは、極めて高度の熱安定性を示し、また、このポリオールにより極めて

耐加水分解性、耐熱性に優れたポリウレタン樹脂が得られるので各種分野で用いられ産業上極めて有用である。